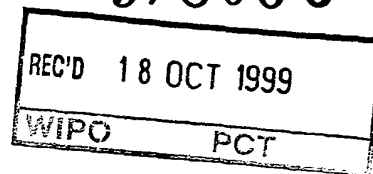


PCT/FR99/02344  
09/806648FR 99  
2344

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 11 OCT. 1999

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

**SIEGE**

26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30



---

## BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa

N° 55 -1328

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

02 OCT. 1998

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 12374 -

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

02 OCT. 1998

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Alain WERNER  
RHODIA SERVICES  
Direction de la Propriété Industrielle  
25, quai Paul Doumer  
92408 COURBEVOIE CEDEX

n° du pouvoir permanent 11/02/1998

références du correspondant R 98132/AW

téléphone

01 47 68 02 38

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention☐ demande divisionnaire☐ certificat d'utilité☐ transformation d'une demande  
de brevet européen

demande initiale

☐ brevet d'invention☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

COMPOSITION DENTAIRE A BASE D'UNE SILICONE FONCTIONNALISEE RETICULABLE /  
POLYMERISABLE PAR VOIE CATIONIQUE EN PRESENCE D'UN BORATE D'UN COMPLEXE  
ORGANOMETALLIQUE

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

6 4 2 0 1 4 5 2 6

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

RHODIA CHIMIE

Forme juridique

Nationalité (s)

Française

Adresse (s) complète (s)

25, quai Paul Doumer  
92408 COURBEVOIE CEDEX

Pays

FRANCE

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui☐ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

Alain WERNER



**Composition dentaire à base d'une silicone fonctionnalisée réticulable/polymérisable par voie cationique en présence d'un borate d'un complexe organométallique.**

Le domaine de l'invention est celui des compositions dentaires. Plus précisément,  
5 les compositions dentaires mises au point dans le cadre de la présente invention sont utilisables pour la réalisation de prothèses dentaires et pour la restauration dentaire.

A ce jour, pour réaliser des compositions dentaires pour la préparation de prothèses dentaires ou de matériaux de restauration dentaire, on peut utiliser des  
10 résines à base d'acrylates photopolymérisables. Ces produits *prêt-à-formuler* présentent toutefois à l'utilisation des problèmes d'irritation et des problèmes potentiels de toxicité.

En outre, ces produits présentent l'inconvénient majeur d'engendrer un retrait volumique important lors de leur polymérisation: ce qui rend leur utilisation complexe et difficile pour la réalisation de prothèses dentaires ou de matériaux de restauration  
15 dentaire. On observe notamment des problèmes d'accrochage dus au retrait volumique ou au manque d'adhérence des polymères utilisés .

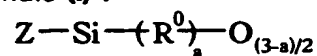
La présente invention a pour objet de fournir de nouvelles compositions dentaires ne présentant pas les inconvénients de l'art antérieur. Ces nouvelles compositions  
20 dentaires, polymérisables et/ou réticulables en environnement oral, ont des qualités nettement améliorées, notamment en ce qui concerne la réduction très nette du phénomène de retrait des compositions dentaires utilisées pour la réalisation de prothèses dentaires ou de matériaux de restauration dentaire.

25 La composition dentaire polymérisable et/ou réticulable selon l'invention comprend :

(1) au moins un oligomère ou polymère silicone époxy et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou oxolane et/ou carbonate réticulable et/ou polymérisable, liquide à température ambiante ou thermofusible à température inférieure à 100°C, et

30 comprenant :

- au moins un motif de formule (I) :



dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,

-  $R^0$  , identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en  $C_1-C_6$ .

5

- Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou oxolane et/ou carbonate,

--

• et au moins deux atomes de silicium ;

10

(2) une quantité efficace d'au moins un photoamorceur de type borate de complexe organométallique, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm ;

(3) et au moins une charge dentaire présente dans une proportion d'au moins 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

15

Selon une première variante de la présente invention, la composition dentaire est polymérisable et/ou réticulable sous activation par voie thermique ou par voie photochimique.

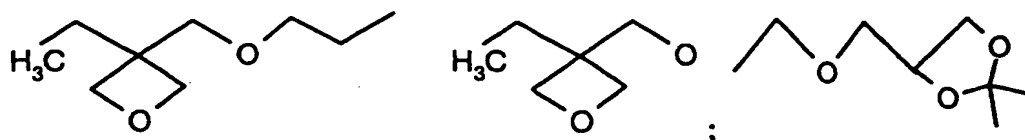
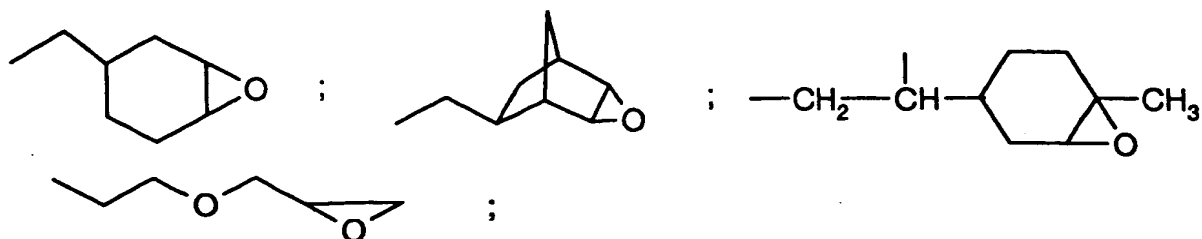
20

En général, l'activation photochimique est réalisée sous rayonnement U.V. Plus particulièrement, on utilise un rayonnement U.V. de longueur d'onde de l'ordre de 200 à 500 nm pour la réalisation de prothèses dentaires et un rayonnement U.V. visible de longueur d'onde supérieur à 400 nm pour la réalisation de matériaux de restauration. Une longueur d'onde supérieure à 400 nm permet la réticulation et/ou polymérisation en environnement oral.

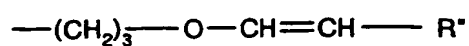
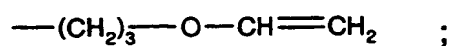
25

Le polymère ou oligomère silicone (1) présente l'avantage par rapport à des résines organiques d'être transparent à la lumière U.V.-visible et donc son utilisation permet d'obtenir des matériaux très épais et dont la photoréticulation s'effectue en peu de temps.

Les fonctions réactives Z peuvent être très variées. Elles peuvent être notamment choisies parmi les radicaux suivants :

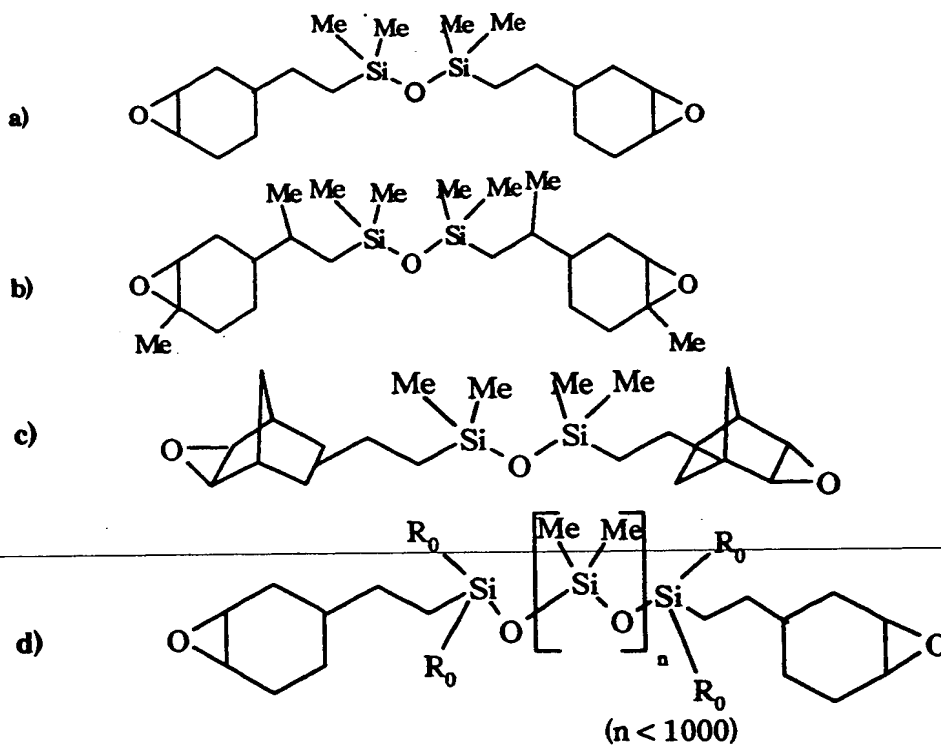


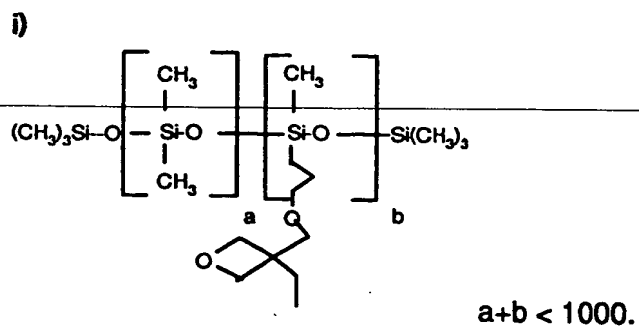
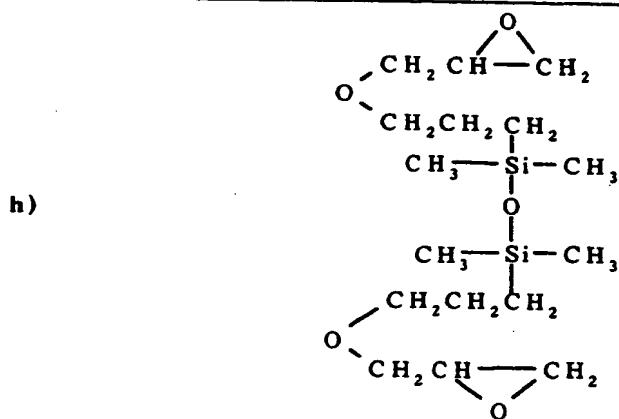
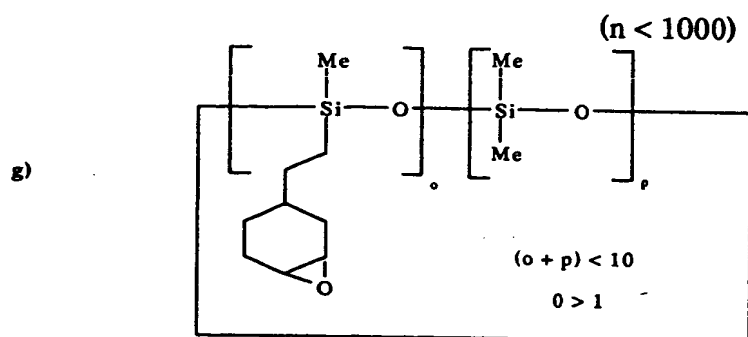
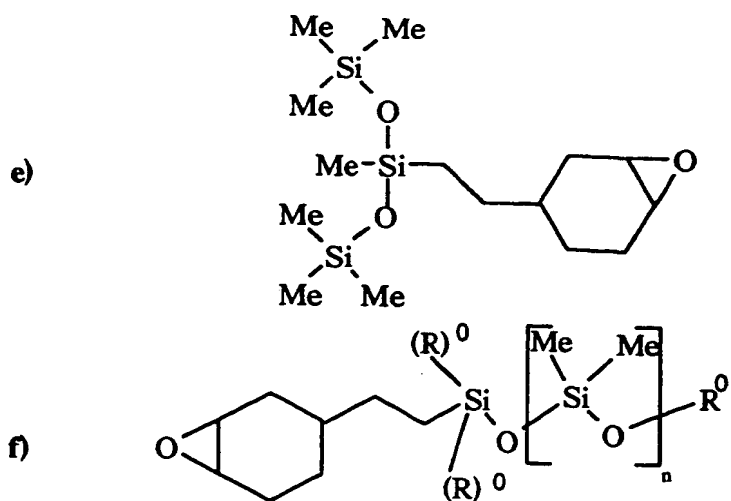
5

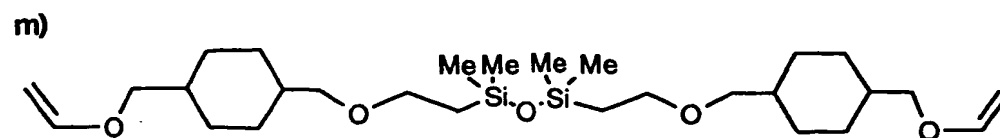
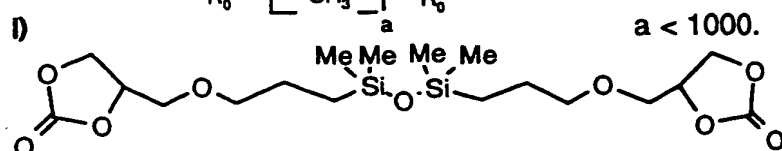
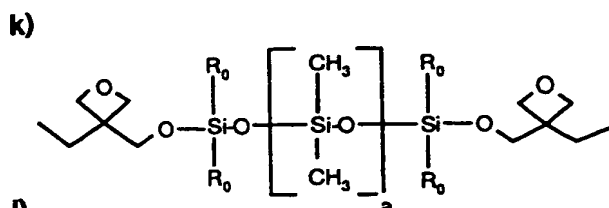
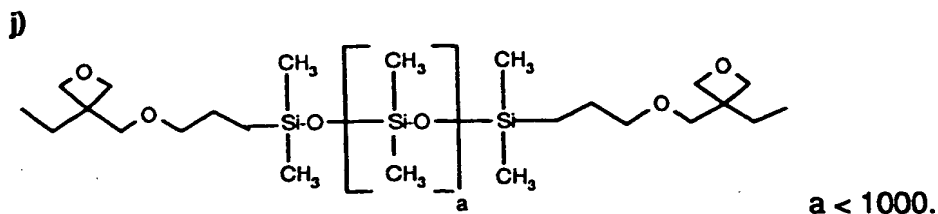


- avec  $R^*$  représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_6$ .

10 Selon une variante avantageuse de la présente invention, le polymère ou oligomère silicone est constitué par au moins une silicone de formule moyenne suivante:

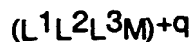






Les photoamorceurs cationiques peuvent être choisis parmi les borates d'un complexe organométallique (pris à eux seuls ou en mélange entre eux) d'un élément des groupes 4 à 10 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol.63, N° 5, 26 du 4 février 1985].

L'entité cationique du borate est sélectionnée parmi les sels organométalliques de formule (II) :



formule dans laquelle :

- M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse, chrome, cobalt,
- $L^1$  représente 1 ligand lié au métal M par des électrons  $\pi$ , ligand choisi parmi les ligands  $\eta^3$ -alkyl,  $\eta^5$ -cyclopentadiényl et  $\eta^7$ -cycloheptatriényl et

les composés  $\eta^6$  - aromatiques choisis parmi les ligands  $\eta^6$ -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 3 à 8 électrons  $\pi$  ;

5 •  $L^2$  représente un ligand lié au métal M par des électrons  $\pi$ , ligand choisi parmi les ligands  $\eta^7$ -cycloheptatriènyl et les composés  $\eta^6$ -aromatiques choisis parmi les ligands  $\eta^6$ - benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons  $\pi$  ;

10 •  $L^3$  représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons  $\sigma$ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et  $\text{NO}_2^+$  ; la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent  $L^1$ ,  $L^2$  et  $L^3$  et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;

15 L'entité anionique borate a pour formule  $[\text{BX}_a \text{R}_b]^-$  (III) dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4 avec  $a + b = 4$ ,

- les symboles X représentent :

\* un atome d'halogène (chlore, fluor) avec  $a = 0$  à 3,

20 \* une fonction OH avec  $a = 0$  à 2,

- les symboles R sont identiques ou différents et représentent :

25 > un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que par exemple  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , CN, et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,

> un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement),  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , CN, et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des

30

---

groupes 4 à 10

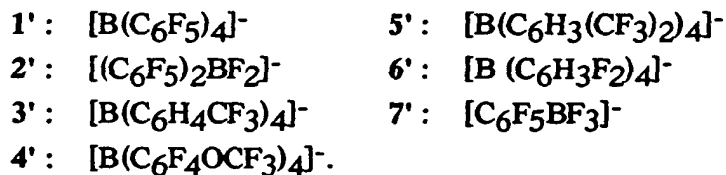
> un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphenyle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un

atome d'halogène (fluor tout particulièrement),  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  
 quelle que soit l'entité cationique.

5 Dans le cadre de la présente invention, les photoamorceurs utilisés sont  
 sélectionnés avec une absorption résiduelle de la lumière U.V. comprise entre 200 et  
 500 nm, de préférence 400 à 500 nm pour les préparations de prothèses dentaires.  
 Pour la restauration dentaire, on préférera un photoamorceur ayant une absorption  
 résiduelle de la lumière U.V. au-delà de 400 nm.

10 Sans que cela ne soit limitatif, on donne ci-après plus de précisions quant aux sous  
 classes de borate de sels organométalliques plus particulièrement préférés dans le  
 cadre des utilisations conformes à l'invention.

15 Selon une première variante préférée de l'invention, les espèces de l'entité  
 anionique borate qui conviennent tout particulièrement sont les suivantes :



20

Selon une seconde variante préférée, les sels organométalliques (4) utilisables  
 sont décrits dans les documents US-A-4 973 722, US-A-4 992 572, EP-A-203 829, EP-  
 A-323 584 et EP-A-354 181. Les sels organométalliques plus volontiers retenus selon  
 l'invention sont notamment :

- 25 . le  $(\eta^5 - \text{cyclopentadiényle}) (\eta^6 - \text{toluène}) \text{Fe}^+$ ,  
 . le  $(\eta^5 - \text{cyclopentadiényle}) (\eta^6 - \text{méthyl-1-naphtalène}) \text{Fe}^+$ ,  
 . le  $(\eta^5 - \text{cyclopentadiényle}) (\eta^6 - \text{cumène}) \text{Fe}^+$ ,  
 . le bis  $(\eta^6 - \text{mesitylène}) \text{Fe}^+$ , le bis  $(\eta^6 - \text{benzène}) \text{Cr}^+$ .

30 En accord avec ces deux variantes préférées, on peut citer, à titre d'exemples de  
~~photoamorceurs du type borates d'onium, les produits suivants :~~

- .  $(\eta^5 - \text{cyclopentadiényle}) (\eta^6 - \text{toluène}) \text{Fe}^+$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$
- .  $(\eta^5 - \text{cyclopentadiényle}) (\eta^6 - \text{méthyl-1-naphtalène}) \text{Fe}^+$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$
- .  $(\eta^5 - \text{cyclopentadiényle}) (\eta^6 - \text{cumène}) \text{Fe}^+$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

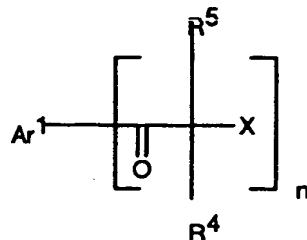
35

Comme autre référence littéraire pour définir les les borates de sels organométalliques (4), on peut citer l'ensemble du contenu des demandes de brevet EP 0 562 897 et 0 562 922. Ce contenu est intégralement incorporé par référence dans le présent exposé.

5

Outre les trois principaux composants de la composition dentaire, celle ci peut comprendre au moins un photosensibilisateur hydrocarboné aromatique à un ou plusieurs noyaux aromatiques substitués ou non, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm.

10 Ce photosensibilisateur peut être de nature très variée. Celui-ci peut répondre notamment à l'une des formule (IV) à (XXII) suivantes :

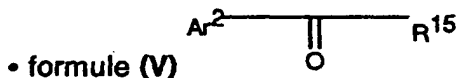


• formule (IV)

dans laquelle :

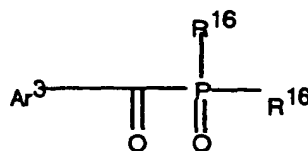
- 15 - lorsque  $n = 1$ ,  $\text{Ar}^1$  représente un radical aryle contenant de 6 à 18 atomes de carbone, un radical tétrahydronaphtyle, thiényle, pyridyle ou furyle ou un radical phényle porteur d'un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de F, Cl, Br, CN, OH, les alkyles linéaires ou ramifiés en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ , - $\text{CF}_3$ , - $\text{OR}^6$ , -OPhényle, - $\text{SR}^6$ , -SPhényle, - $\text{SO}_2$ Phényle, - $\text{COOR}^6$ , - $\text{O}(\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2)$ , - $\text{O}(\text{CH}_2\text{H}_4\text{-O})_m\text{-H}$ , - $\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m\text{-H}$ ,  $m$  étant compris
- 20 entre 1 et 100,
- lorsque  $n = 2$ ,  $\text{Ar}^1$  représente un radical arylène en  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$  ou un radical phénylène-T-phénylène, où T représente -O-, -S-, - $\text{SO}_2$ - ou - $\text{CH}_2$ -,
- X représente un groupe - $\text{OR}^7$  ou - $\text{OSiR}^8(\text{R}^9)_2$  ou forme, avec  $\text{R}^4$ , un groupe - $\text{O-CH}(\text{R}^{10})$ -,
- 25 -  $\text{R}_4$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  non substitué ou porteur d'un groupe -OH, - $\text{OR}^6$ , acyloxy en  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ , - $\text{COOR}^6$ , - $\text{CF}_3$ , ou -CN, un radical alcényle en  $\text{C}_3$  ou  $\text{C}_4$ , un radical aryle en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{18}$ , un radical phénylalkyle en  $\text{C}_7$  à  $\text{C}_9$ ,

- **R<sup>5</sup>** a l'une des significations données pour **R<sup>4</sup>** ou représente un radical -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R<sup>11</sup>, ou encore forme avec **R<sup>4</sup>**, un radical alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ou un radical oxa-alkylène ou aza-alkylène en C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>.
- **R<sup>6</sup>** représente un radical alkyle inférieur contenant de 1 à 12 atomes de carbone,
- **R<sup>7</sup>** représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> porteur d'un groupe -OH, -OR<sup>6</sup> ou -CN, un radical alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyclohexyle ou benzyle, un radical phényle éventuellement substitué par un atome de chlore ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, ou un radical tétrahydropyrannyle-2,
- **R<sup>8</sup>** et **R<sup>9</sup>** sont identiques ou différents et représentent chacun un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un radical phényle,
- **R<sup>10</sup>** représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou un radical phényle,
- **R<sup>11</sup>** représente un radical -CONH<sub>2</sub>, -CONHR<sup>6</sup>, -CON(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -P(O)(OR<sup>6</sup>)<sub>2</sub> ou pyridyle-2 ;



dans laquelle :

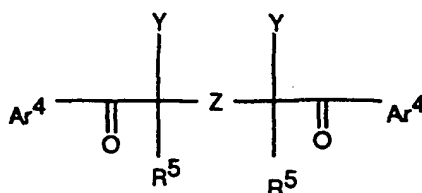
- **Ar<sup>2</sup>** a la même signification que **Ar<sup>1</sup>** de la formule (IV) dans le cas où  $n = 1$ ,
- **R<sup>15</sup>** représente un radical choisi parmi le groupe constitué d'un radical **Ar<sup>2</sup>**, un radical -(C=O)-**Ar<sup>2</sup>**, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un radical cycloalkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, et un radical cycloalkyle formant un cycle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> avec le carbone de la cétone ou un carbone du radical **Ar<sup>2</sup>**, ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de -F, -Cl, -Br, -CN, -OH, -CF<sub>3</sub>, -OR<sup>6</sup>, -SR<sup>6</sup>, -COOR<sup>6</sup>, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> porteurs éventuellement d'un groupe -OH, -OR<sup>6</sup> et/ou -CN, et les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ;



• formule (VI)

dans laquelle :

- $\text{Ar}^3$  a la même signification que  $\text{Ar}^1$  de la formule (IV) dans le cas où  $n=1$ ,
- $\text{R}^{16}$ , identique ou différent, représente un radical choisi parmi le groupe constitué d'un radical  $\text{Ar}^3$ , un radical  $-(\text{C}=\text{O})-\text{Ar}^3$ , un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$ , un radical cycloalkyle en  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$ , ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{OR}^6$ ,  $-\text{SR}^6$ ,  $-\text{COOR}^6$ , les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$  porteurs éventuellement d'un groupe  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}^6$  et/ou  $-\text{CN}$ , et les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en  $\text{C}_1-\text{C}_8$  ;



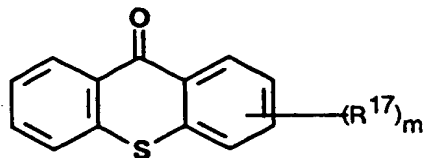
• formule (VII)

dans laquelle :

- $\text{R}^5$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que dans la formule (II),
- $\text{Y}$ , identiques ou différents, représentent  $\text{X}$  et/ou  $\text{R}^4$ ,
- $\text{Z}$  représente :
  - une liaison directe,
  - un radical divalent alkylène en  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , ou un radical phénylène, diphénylène ou phénylène-T-phénylène, ou encore forme, avec les deux substituants  $\text{R}^5$  et les deux atomes de carbone porteurs de ces substituants, un noyau de cyclopentane ou de cyclohexane,
  - un groupe divalent  $-\text{O}-\text{R}^{12}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{SiR}^8\text{R}^9-\text{O}-\text{SiR}^8\text{R}^9-\text{O}-$ , ou  $-\text{O}-\text{SiR}^8\text{R}^9-\text{O}-$ ,
- $\text{R}^{12}$  représente un radical alkylène en  $\text{C}_2-\text{C}_8$ , alcénylène en  $\text{C}_4-\text{C}_6$  ou xylène.

- et  $Ar^4$  a la même signification que  $Ar^1$  de la formule (IV) dans le cas où  $n=1$ .

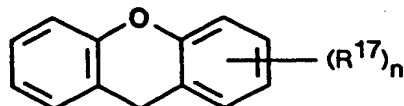
• famille des thioxanthonnes de formule (VIII) :



-  $m = 0$  à  $8$ ,

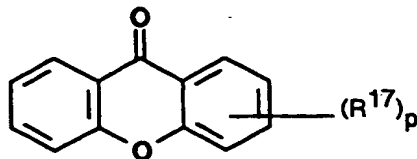
-  $R^{17}$ , identique(s) ou différent(s) substituants sur le(s) noyau(x) aromatique(s), représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C12, un radical cycloalkyle en C6-C12, un radical  $Ar^1$ , un atome d'halogène, un groupement  $-OH$ ,  $-CN$ ,  $-NO_2$ ,  $-COOR^6$ ,  $-CHO$ , Ophényle,  $-CF_3$ ,  $-SR^6$ , -Sphényle,  $-SO_2$  phényle, Oalcényle, ou  $-SiR^6_3$ .

• famille des xanthènes de formule (IX) :



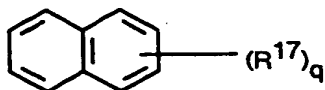
$n=0$  à  $8$

• famille des xanthonnes de formule (X):



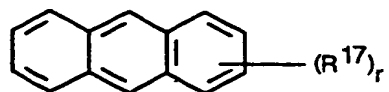
$p=0$  à  $8$

• famille du naphthalène de formule (XI):



$q = 0$  à  $8$

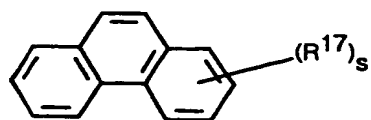
- famille de l'anthracène de formule (XII) :



$r = 0 \text{ à } 10$

5

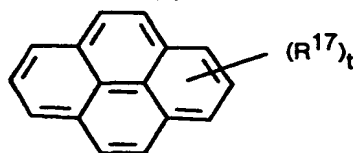
- famille du phénanthrène de formule (XIII) :



$s = 0 \text{ à } 10$

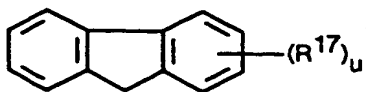
10

- famille du pyrène de formule (XIV) :



$t = 0 \text{ à } 10$

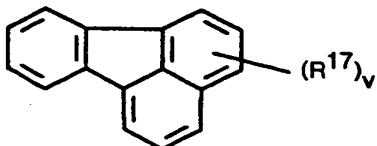
- famille du fluorène de formule (XV) :



$u = 0 \text{ à } 9$

15

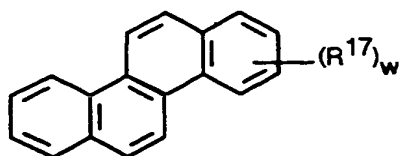
- famille du fluoranthène de formule (XVI) :



$v = 0 \text{ à } 10$

20

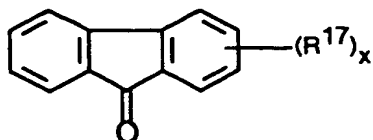
- famille du chrysène de formule (XVII) :



$w = 0 \text{ à } 12$

5

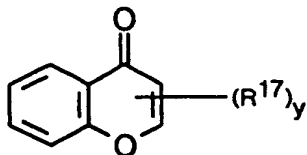
- famille de la fluorène de formule (XVIII) :



avec  $x = 0 \text{ à } 8$ , par exemple 2,7 dinitro9-fluorénone,

10

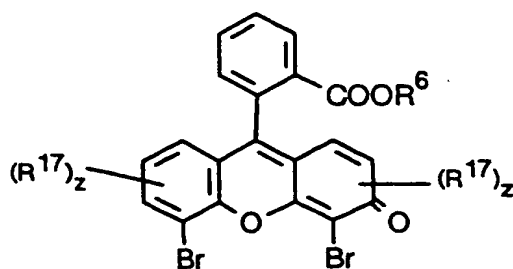
- famille de la chromone de formule (XIX) :



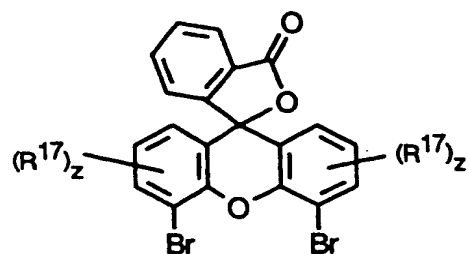
avec  $y = 0 \text{ à } 6$

- famille de l'éosine de formule (XX) :

15



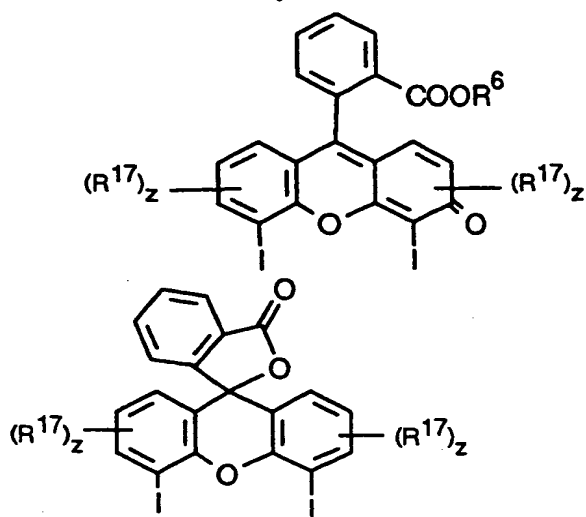
avec  $z = 0 \text{ à } 5$



avec  $z = 0 \text{ à } 6$

20

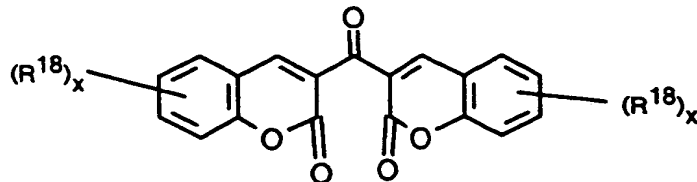
- famille de l'érythrosine de formule (XXI) :



5

avec  $z = 0$  à 5avec  $z = 0$  à 6

- famille des biscoumarins de formule (XXII) :



10

-  $R^{18}$ , identique ou différent, a la même signification que  $R^{17}$  ou représente un groupement  $-NR^6_2$ , par exemple le 3,3'-carbonylbis(7-diéthylaminocoumarin) et le 3,3'-carbonylbis(7-méthoxycoumarin).

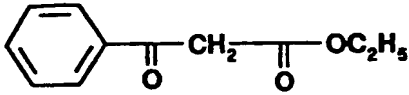
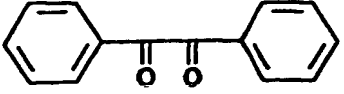
15

D'autres sensibilisateurs sont utilisables. Notamment, on peut utiliser les photosensibilisateurs décrits dans les documents US 4,939,069; US 4,278,751; US 4,147,552.

20

Dans le cadre de la présente invention, comme pour les photoamorceurs, les photosensibilisateurs ont une absorption résiduelle de la lumière U.V. comprise entre 200 et 500 nm, de préférence 400 à 500 nm pour les préparations de prothèses dentaires. Pour la restauration dentaire, on préférera un photosensibilisateur ayant une absorption résiduelle de la lumière U.V. au-delà de 400 nm.

Selon une variante préférée, les photosensibilisateurs seront choisis parmi ceux des familles (IV), (VII) et (VIII). A titre d'exemples, on citera les photosensibilisateurs suivants:

- 5                    4,4'diméthoxybenzoïne ;                    phénanthrènequinone ;  
                      2-éthylanthraquinone ;                    2-méthylanthraquinone ;  
                      1,8-dihydroxyanthraquinone ;                    dibenzoylperoxyde ;  
                      2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone ;                    benzoïne ;  
                      2-hydroxy-2méthylpropiophénone ;                    benzaldéhyde ;  
 10                    4-(2-hydroxyéthoxy)phényl-(2-hydroxy-2-méthylpropyl) cétone ;
- benzoylacétone; 
- 
- 2-isopropylthioxanthone                    1-chloro-4-propoxythioxanthone  
 4-isopropylthioxanthone                    2-4 diéthyl thioxanthone
- 15                    et leur mélange.

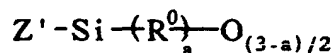
20                    Différents types de charges sont utilisables pour préparer les compositions selon l'invention. Les charges sont choisies en fonction de l'utilisation finale de la composition dentaire : celles-ci affectent d'importantes propriétés telles que l'apparence, la pénétration du rayonnement U.V. , ainsi que les propriétés mécaniques et physiques du matériau obtenu après réticulation et/ou polymérisation de la composition dentaire.

25                    Comme charge de renforcement, on peut utiliser des charges de silice de pyrogénéation traitée ou non, des charges de silice amorphe, du quartz, des verres ou des charges non vitreuses à base d'oxydes de zirconium, de baryum, de calcium, de fluor, d'aluminium, de titane, de zinc, des borosilicates, des aluminosilicates, du talc, des sphérosil, du trifluorure d'ytterbium, des charges à base de polymères sous forme de poudre broyée tels que des polyméthacrylates de méthyle inertes ou fonctionnalisés, des polyépoxydes ou des polycarbonates.

A titre d'exemple, on citera :

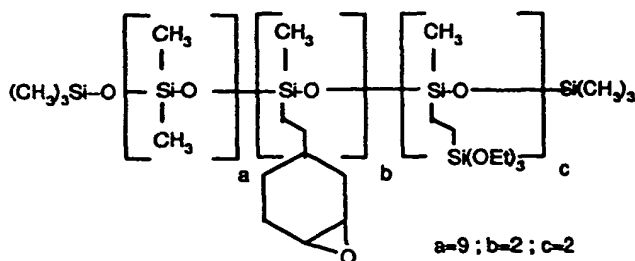
- des charges inertes à base de polyméthacrylate de méthyle LUXASELF de la société UGL utilisables dans le domaine dentaire et pigmentées en rose,
- des charges de silice de combustion traitée hexaméthylidisilazane de surface spécifique 200 m<sup>2</sup>/g,
- des charges de silice de combustion non traitée (« aerosil » AE200 commercialisée par DEGUSSA ).

Selon une variante avantageuse de l'invention , les charges et en particulier les charges de silice, sont traitées avant utilisation à 120°C avec une quantité inférieure à 10% p/p de silicone comprenant au moins un motif de formule (XXIII) :



- tel que Z' a la même définition que Z
- a=0,1,2 ou 3
- avec au moins un atome de silicium.

On peut citer à titre d'exemple, le polymère décrit ci-dessous avec Z= époxyde et Z= trialkoxysilyle



Dans ce cas de traitement de ou des charges siliciées en particulier la silice avec ce type de polymère, le matériau obtenu après réticulation présente une tenue mécanique, un module d'élasticité, et une résistance à la compression nettement améliorés.

Outre les charges de renforcement, des pigments peuvent être utilisés pour teinter la composition dentaire selon l'utilisation envisagée et les groupes ethniques.

Par exemple, on utilise des pigments rouges en présence de microfibres pour les compositions dentaires utilisées pour la préparation de prothèses dentaires afin de simuler les vaisseaux sanguins.

5 On emploie aussi des pigments à base d'oxydes métalliques (oxydes de fer et/ou titane et/ou aluminium et/ou zirconium, etc.) pour les compositions dentaires utilisées pour la préparation de matériau de restauration, afin d'obtenir un matériau réticulé de couleur ivoire.

10 Les compositions dentaires selon l'invention peuvent être utilisées pour de nombreuses applications dentaires, et en particulier dans le domaine des prothèses dentaires, dans le domaine de la restauration dentaire et dans le domaine des dents provisoires.

15 Dans le domaine des prothèses dentaires, la composition dentaire selon l'invention se présente de préférence sous la forme d'un seul produit contenant les différents composants ("*monocomposant*") ce qui facilite sa mise en oeuvre. Eventuellement, la stabilité de ce produit peut être assurée par des dérivés organiques à fonctions amines selon l'enseignement du document WO 98/07798.

20 Le produit peut être déposé à l'aide d'une seringue directement sur le modèle en plâtre ou dans une clé. Puis, il est polymérisé (polymérisation par couches successives possibles) à l'aide d'une lampe U.V. (spectre lumière visible 200 - 500 nm). En général, la réalisation d'une prothèse dentaire esthétique s'effectue en 10 à 15 mn.

25 Il est à noter que les produits obtenus à partir de la composition dentaire selon l'invention sont non poreux. Ainsi, après éventuellement polissage à l'aide d'une brosse feutre par exemple, la surface des prothèses dentaires obtenues est lisse et brillante et donc ne nécessite pas d'utilisation de vernis.

Les applications dans le domaine des prothèses dentaires sont essentiellement celles de la prothèse adjointe, que l'on peut diviser en deux types :

- 30
- prothèse totale en cas de patient complètement édenté
  - prothèse partielle due à l'absence de plusieurs dents se traduisant par soit une prothèse provisoire, soit un appareil squeletté.

35 Dans le domaine de la restauration dentaire, la composition dentaire selon l'invention peut être utilisée en tant que matériau d'obturation des dents antérieures et

postérieures en différentes teintes (par exemple, teintes 'VITA'), rapide et facile à mettre en oeuvre.

La composition dentaire étant non toxique et polymérisable en couches épaisses, il n'est pas indispensable de polymériser le matériau en couches successives. En général,  
5 une seule injection de la composition dentaire est suffisante.

Les préparations pour prothèses dentaires et pour matériaux de restauration sont effectuées selon les techniques usuelles du métier.

10 Dans le cas d'application de la composition dentaire à une dent, soit la dent peut être pré-traitée avec un primaire d'accrochage ou soit la composition dentaire peut être préparée en mélange avec un primaire d'accrochage avant son utilisation. Toutefois, il n'est pas indispensable d'utiliser un primaire d'accrochage pour utiliser la composition dentaire selon l'invention.

15 Il est à noter que les produits obtenus à partir de la composition dentaire selon l'invention sont non poreux. Ainsi, après éventuellement polissage, la surface des prothèses dentaires obtenues est lisse et brillante et donc ne nécessite pas d'utilisation de vernis.

20

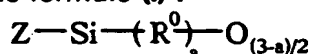
---

## REVENDICATIONS

### 1. Composition dentaire comprenant :

5 (1) au moins un oligomère ou polymère silicone époxy et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou oxolane et/ou carbonate réticulable et/ou polymérisable, liquide à température ambiante ou thermofusible à température inférieure à 100°C, et comprenant :

• au moins un motif de formule (I) :



10 dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,

- R<sup>0</sup>, identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

15 - Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou oxolane et/ou carbonate,

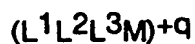
• et au moins deux atomes de silicium ;

20 (2) une quantité efficace d'au moins un photoamorceur de type borate de complexe organométallique, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm ;

(3) et au moins une charge dentaire présente dans une proportion d'au moins 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

### 25 2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le photoamorceur est un photoamorceur :

Δ dont l'entité cationique du borate est sélectionnée parmi les sels organométalliques de formule (II) :



30 formule dans laquelle :

• M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse, chrome, cobalt,

• L<sup>1</sup> représente 1 ligand lié au métal M par des électrons π, ligand choisi parmi les ligands η<sup>3</sup>-alkyl, η<sup>5</sup>-cyclopentadiényl et η<sup>7</sup>-cycloheptatriényl et les composés η<sup>6</sup>-aromatiques choisis parmi les ligands η<sup>6</sup>-benzène

éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 3 à 8 électrons  $\pi$  ;

- 5 •  $L^2$  représente un ligand lié au métal M par des électrons  $\pi$ , ligand choisi parmi les ligands  $\eta^7$ -cycloheptatriényl et les composés  $\eta^6$ -aromatiques choisis parmi les ligands  $\eta^6$ - benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons  $\pi$  ;
- 10 •  $L^3$  représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons  $\sigma$ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et  $\text{NO}_2^+$  ; la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent  $L^1$ ,  $L^2$  et  $L^3$  et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;

$\Delta$  dont l'entité anionique borate a pour formule  $[\text{BX}_a \text{R}_b]^-$  (III) dans laquelle :

- 15 - a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4 avec  $a + b = 4$ ,

- les symboles X représentent :

- \* un atome d'halogène (chlore, fluor) avec  $a = 0$  à 3,
- \* une fonction OH avec  $a = 0$  à 2,

- 20 - les symboles R sont identiques ou différents et représentent :

▷ un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que par exemple  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , CN, et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,

- 25 ▷ un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement),  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , CN, et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10
- 30

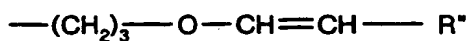
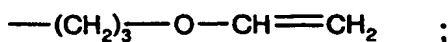
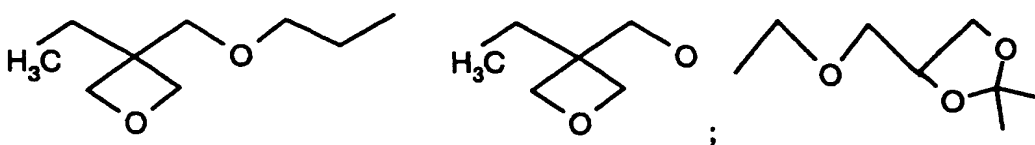
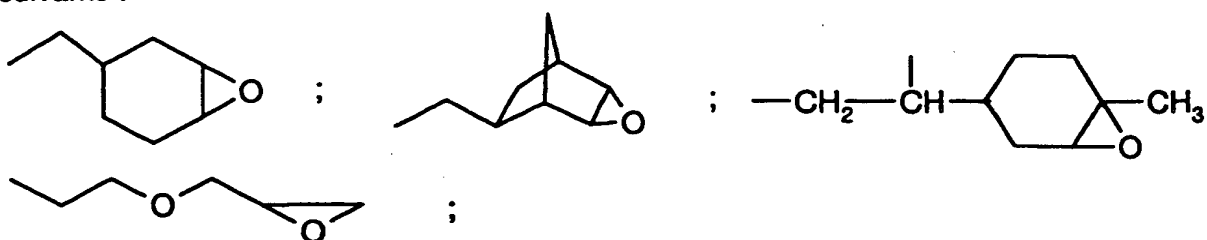
▷ un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphenyle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement),  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , CN, quelle que soit l'entité cationique.

3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que le photoamorceur est choisi parmi le groupe constitué par:

- 5 .  $(\eta^5$  - cyclopentadiényle)  $(\eta^6$  - toluène)  $\text{Fe}^+$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$   
 .  $(\eta^5$  - cyclopentadiényle)  $(\eta^6$  - méthyl-1-naphtalène)  $\text{Fe}^+$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$   
 .  $(\eta^5$  - cyclopentadiényle)  $(\eta^6$  - cumène)  $\text{Fe}^+$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  et leur mélange.

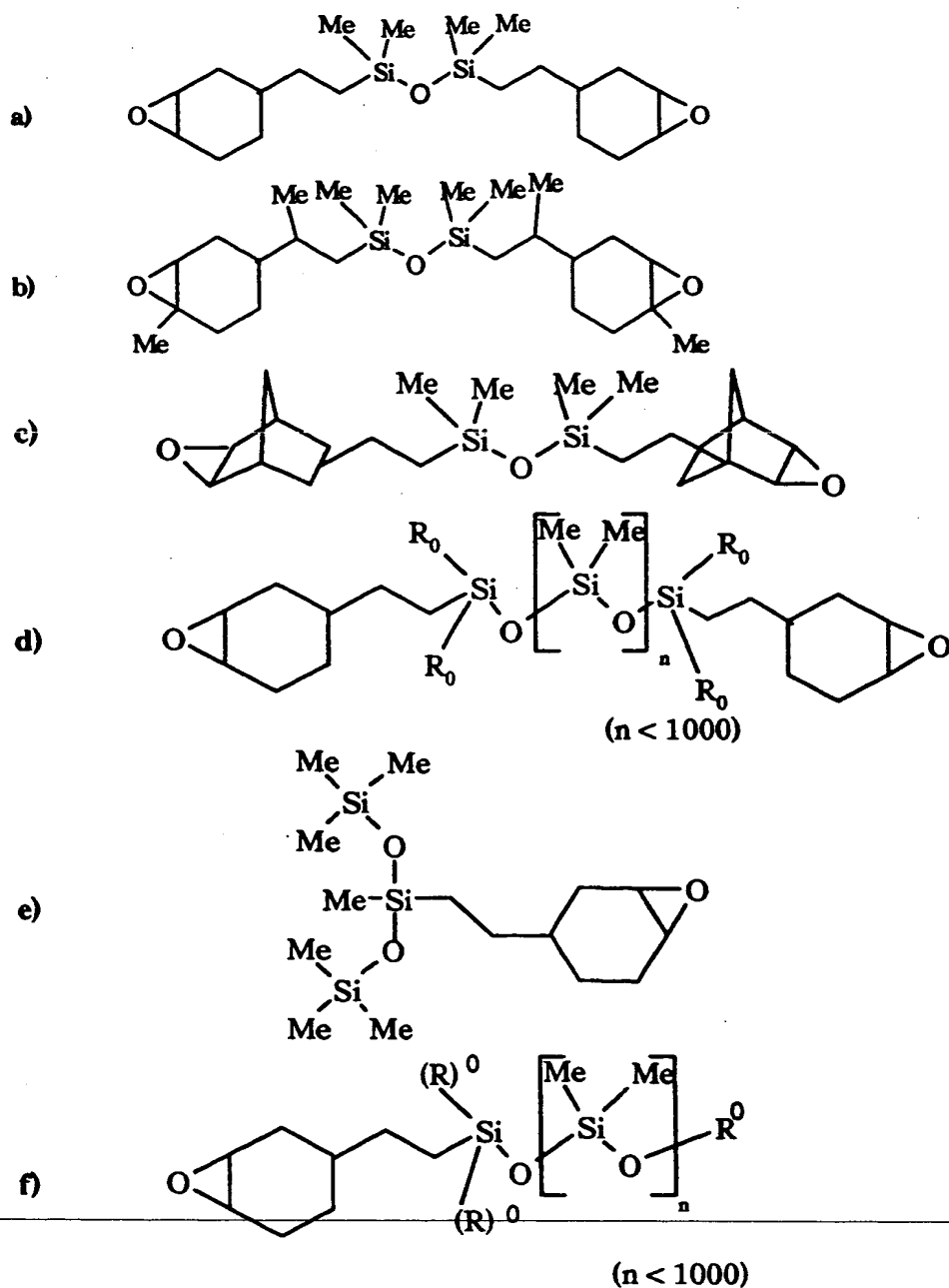
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée la composition dentaire comprend au moins un photosensibilisateur hydrocarboné aromatique à un ou plusieurs noyaux aromatiques substitués ou non, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm.

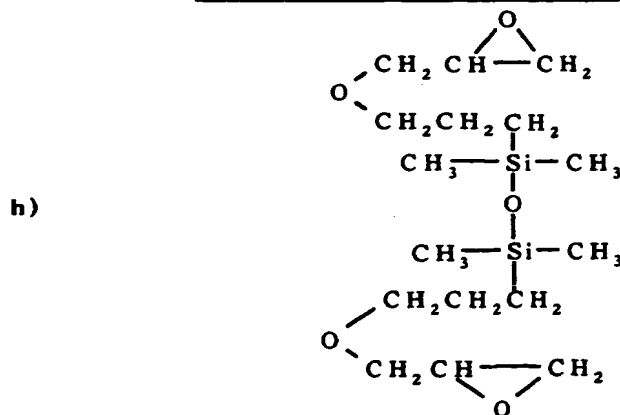
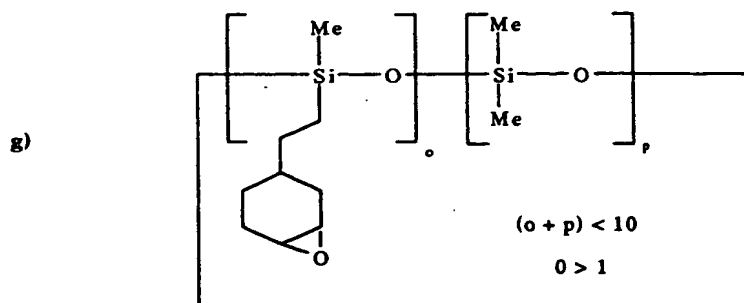
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les fonctions réactives de Z sont choisies parmi les radicaux suivants :



- avec  $\text{R}^*$  représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ .

6. Composition dentaire selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'oligomère et/ou polymère silicone est constituée par au moins un polysiloxane de formule moyenne suivante :





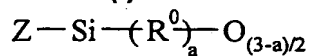
7. Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications précédentes pour la réalisation de prothèses dentaires.
- 5
8. Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour la restauration dentaire.
- 10 9. Prothèse dentaire susceptible d'être obtenue à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.
10. Matériau de restauration dentaire susceptible d'être obtenu à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

## REVENDICATIONS

### 1. Composition dentaire comprenant :

(1) au moins un oligomère ou polymère silicone époxy et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou oxolane et/ou carbonate réticulable et/ou polymérisable, liquide à température ambiante ou thermofusible à température inférieure à 100°C, et comprenant :

- au moins un motif de formule (I) :



dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,
- R<sup>0</sup>, identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,
- Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou oxolane et/ou carbonate,
- et au moins deux atomes de silicium ;

(2) au moins une charge dentaire présente dans une proportion d'au moins 10% en poids par rapport au poids total de la composition ;

(3) et une quantité efficace d'au moins un photoamorceur de type borate de complexe organométallique, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm ; le photoamorceur étant choisi parmi ceux de formule :

Δ dont l'entité cationique du borate est sélectionnée parmi les sels organométalliques de formule (II) (L<sup>1</sup>L<sup>2</sup>L<sup>3</sup>M)<sup>+q</sup> dans laquelle :

- M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse, chrome, cobalt,
- L<sup>1</sup> représente 1 ligand lié au métal M par des électrons π, ligand choisi parmi les ligands η<sup>3</sup>-alkyl, η<sup>5</sup>-cyclopentadiényl et η<sup>7</sup>-cycloheptatriényl et les composés η<sup>6</sup>-aromatiques choisis parmi les ligands η<sup>6</sup>-benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 3 à 8 électrons π ;

- $L^2$  représente un ligand lié au métal M par des électrons  $\pi$ , ligand choisi parmi les ligands  $\eta^7$ -cycloheptatriényle et les composés  $\eta^6$ -aromatiques choisis parmi les ligands  $\eta^6$ -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons  $\pi$  ;
- $L^3$  représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons  $\sigma$ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et  $\text{NO}_2^+$  ; la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent  $L^1$ ,  $L^2$  et  $L^3$  et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;

$\Delta$  et dont l'entité anionique borate a pour formule  $[\text{BX}_a \text{R}_b]^-$  (III) dans laquelle :

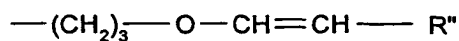
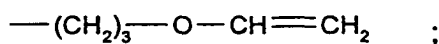
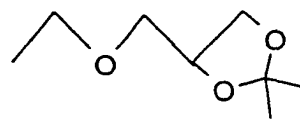
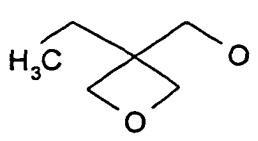
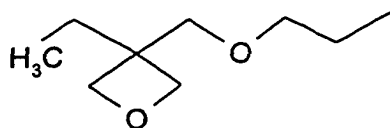
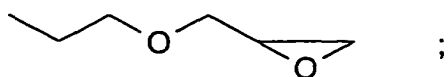
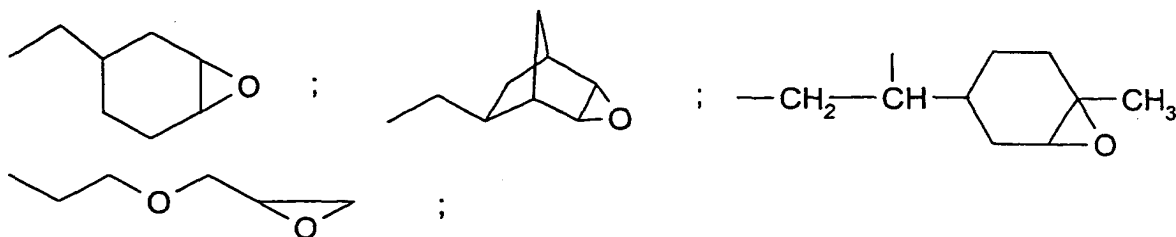
- a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4 avec  $a + b = 4$ ,
- les symboles X représentent :
  - \* un atome d'halogène (chlore, fluor) avec  $a = 0$  à 3,
  - \* une fonction OH avec  $a = 0$  à 2,
- les symboles R sont identiques ou différents et représentent :
  - ▷ un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que par exemple  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , CN, et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,
  - ▷ un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène dont le fluor en particulier,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , CN, et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10,
  - ▷ un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphenyle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement),  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , CN, quelle que soit l'entité cationique.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le photoamorceur est choisi parmi le groupe constitué par :

- ( $\eta^5$ -cyclopentadiényle) ( $\eta^6$ -toluène)  $\text{Fe}^+$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ,
- ( $\eta^5$ -cyclopentadiényle) ( $\eta^6$ -méthyl-1-naphtalène)  $\text{Fe}^+$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ,
- ( $\eta^5$ -cyclopentadiényle) ( $\eta^6$ -cumène)  $\text{Fe}^+$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ,
- et leur mélange.

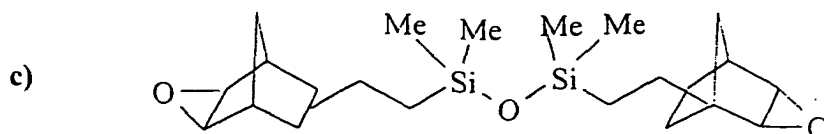
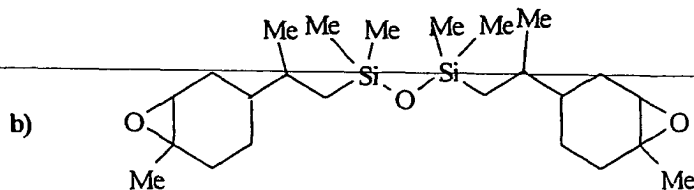
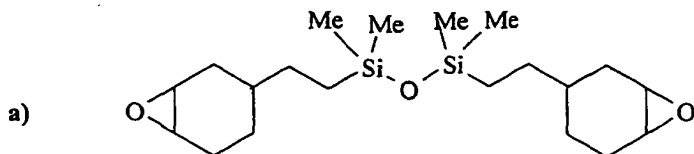
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la composition dentaire comprend au moins un photosensibilisateur hydrocarboné aromatique à un ou plusieurs noyaux aromatiques substitués ou non, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm.

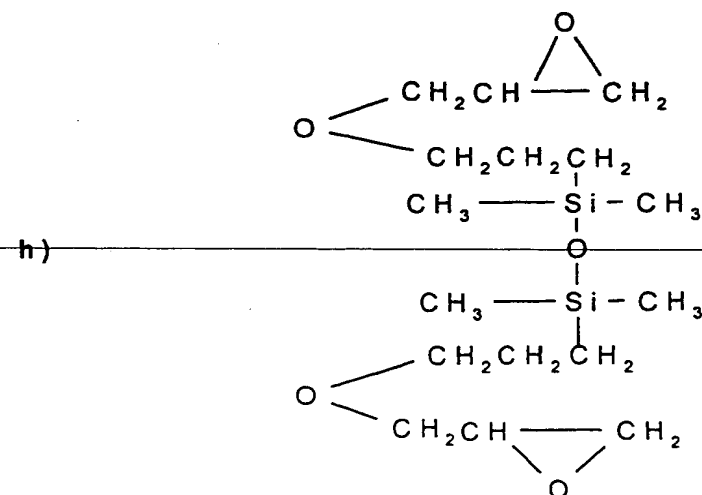
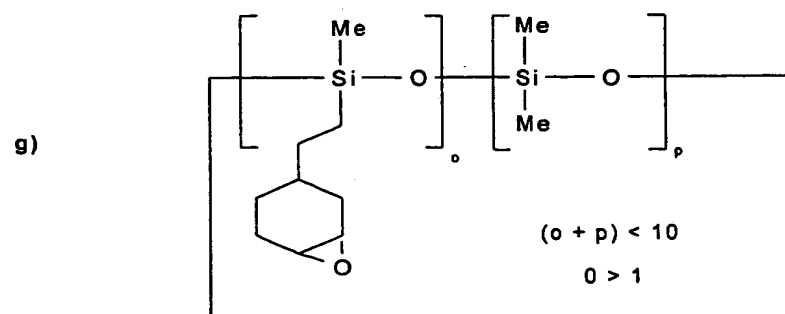
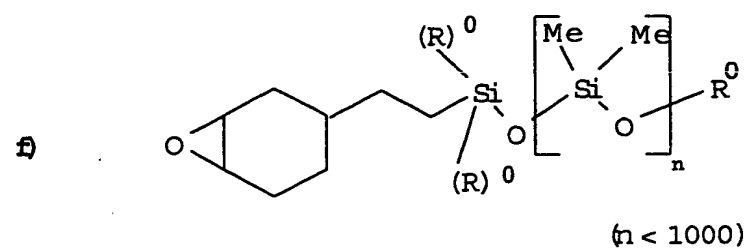
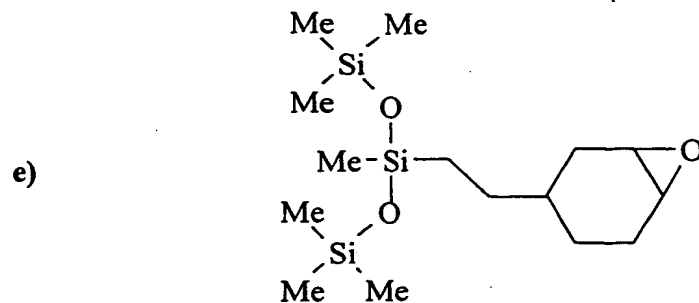
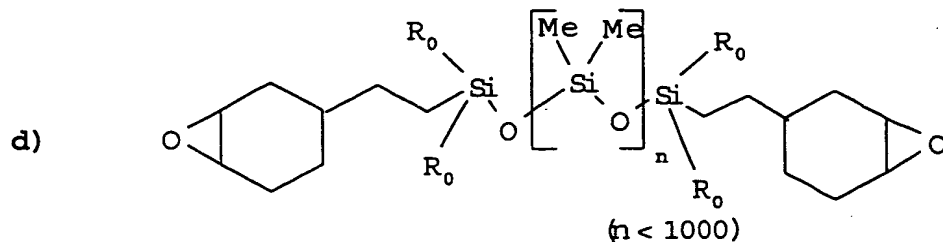
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les fonctions réactives de Z sont choisies parmi les radicaux suivants :

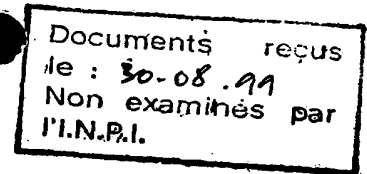


- avec R'' représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

5. Composition dentaire selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'oligomère et/ou polymère silicone est constituée par au moins un polysiloxane de formule moyenne suivante :







6. Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications précédentes pour la réalisation de prothèses dentaires.
  7. Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 pour la restauration dentaire.
  8. Prothèse dentaire susceptible d'être obtenue à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.
  9. Matériau de restauration dentaire susceptible d'être obtenu à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.
-